

16/5/4
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003470458

WPI Acc No: 1982-18404E/*198210*

Adhesive compsn. for dental use - comprising specified monomer giving
polymer retaining its adhesive properties for long periods

Patent Assignee: LION CORP (LIOY)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 57016809	A	19820128				198210 B

Priority Applications (No Type Date): JP 8091410 A 19800704

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 57016809	A	4		

Abstract (Basic): JP 57016809 A

Adhesive compsn. for dental application comprises a monomer for
polymerisation on use. Cpd. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONH}-\text{R}-\text{COOH}$ (I) is used alone or
as a component of monomers. R is a gp. (II) or (III).

Polymer of (I) shows excellent adhesion to teeth and can retain its
adhesive properties for long time under oral conditions. It can be used
both as adhesive and filler. (I) is on use, polymerised and hardened in
the presence of hardening agent. Usually (I) is used together with
other monomers such as methyl-methacrylate, hydroxyethyl-methacrylate,
ethyleneglycol-dimethacrylate, etc. and (I) is used in amts. of 1-30
wt.% pref. 2-15 wt.% on other monomers. As hardening agent (a) amine or
p-toluenesulphinic acid and (b) peroxide are used in combination. It is
also possible to harden (I) by combining UV-sensitiser and
UV-irradiation. Usually the monomer is used at 10-45 wt.% and inorganic
filler is added in amts. of 55-85 wt.% in compsn.

Title Terms: ADHESIVE; COMPOSITION; DENTAL; COMPRISE; SPECIFIED; MONOMER;
POLYMER; RETAIN; ADHESIVE; PROPERTIES; LONG; PERIOD

Derwent Class: A14; A96; D21

International Patent Class (Additional): A61K-006/08

File Segment: CPI

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭57-16809

⑫ Int. Cl.³
A 61 K 6/08

識別記号

庁内整理番号
6527-4C

⑬ 公開 昭和57年(1982)1月28日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 歯科用接着組成物

⑮ 特 願 昭55-91410

⑯ 出 願 昭55(1980)7月4日

⑰ 発 明 者 戸田晴彦

小田原市下新田28-6

⑱ 発 明 者 肥後盛明

神奈川県中部二宮町山西1494-4

⑲ 発 明 者 鈴木幹一

小田原市久野260

⑳ 発 明 者 紀藤信俊

平塚市平塚3709-1 ハイム大和
第22F-2

㉑ 出 願 人 ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

㉒ 代 理 人 弁理士 小島隆司 外1名

明 細 書

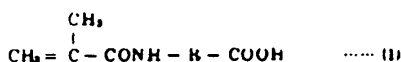
1 発明の名称

歯科用接着組成物

2 特許請求の範囲

重合性単体を混合させて使用する歯科用接着組成物において、重合性単体として下記一般式

(I)



(但し、Rは $-\text{CH}-$ 、又は $-\text{CH}-\text{CH}_2-$



基を示す)

で示される化合物を単独で又は一成分として用いることを特徴とする歯科用接着組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は歯科用接着組成物に関し、更に詳細にはそれ自体接着性の歯科用充填剤、或いは歯科用接着剤等として、また通常のコンポジット・

レジン等の充填物や矯正用接着剤等と歯牙との接着を高める接着剤として用いることができる歯科用接着組成物に関する。

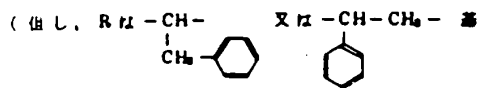
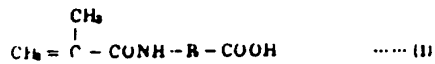
近年、う蝕にかかった歯の治療に対し、リン酸重合セメント、ケイ酸セメントなどの歯科用セメントに替るものとしてコンポジット・レジンが開発され、最近では長期間に亘つて安定で、歯水及び崩壊性も少なく、天然歯と見分けられないような色調のものも作られるようになった。

しかし、コンポジット・レジンには歯のエナメル質、象牙質と本質的に接着しないので、長期間の内には歯質と充填したコンポジット・レジンの間に界面が生じ、二次う蝕を起し易く、やがてはコンポジット・レジンが脱落してしまう結果も生じる。

従来、このようなコンポジット・レジンと歯質との接着を向上させるものとして種々の接着剤(接着性ライナー)が開発され、また接着性のう蝕予防接着剤、歯科矯正用接着剤等、歯質に対して接着することを目的とした歯科用接着組成物が

用と共に互に提案されているが、口腔内での耐久性や使用時の操作性等に問題があるものも多く、口腔内のように湿度が高く、しかも温度変化の激しい環境下で長期間に亘つて歯牙に強く接着するものはない。

本発明者らは上記事情に鑑み、歯牙に対し強い接着力を有する歯科用接着組成物につき鋭意研究を行なつた結果、下記一般式(I)で示されるN-メタクリロイルアミノ酸



を示す)

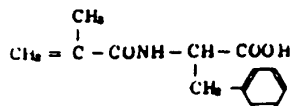
を重合、硬化させたものが水中においても歯牙との間に強い接着力を示し、この(I)式で示される化合物の重合体或いはこの化合物と他の重合性モノマーとの共重合体は、それ自体歯の充填剤として使

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明に係る歯科用接着組成物は、上述した(I)式の化合物を重合性単量体として単独で又は他の重合性単量体と共に成分として含有するもので、その使用に先立ち、硬化させることにより前記(I)式の化合物の重合体又は他の重合性単量体との共重合体等を形成して歯牙に接着させるものであり、それ自体歯牙に対する充填剤、歯列矯正用接着剤等として、或いはコンポジット・レジン等の充填物や矯正用接着剤等を歯牙に接着させる接着剤として下歯肉(歯垢)に使用するなど、歯牙に対する接着の目的で用いる。

この場合、(I)式の化合物を具体的に示すと下記の通りである。

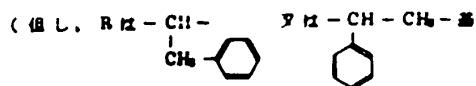
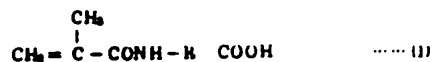
即ち、A式



特開57-16809(2)

用しても、歯盤と強く接着し、従つて接着不良による腫瘍の形成、充填剤の脱落がなく、またコンポジット・レジン等の充填剤に対する歯垢乃至接着剤として用いる場合にも、辺縁封鎖性を著しく改良することができ、二次汚染を効果的に抑制し得る等、歯質の接着の目的に好適であることを知見し、本発明をなすに至つたものである。

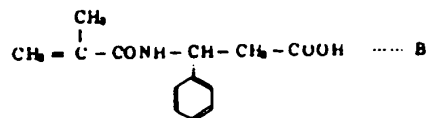
即ち、本発明は重合性単量体を重合させて使用する歯科用接着組成物において、重合性単量体として下記一般式(II)



を示す)

で示されるN-メタクリロイルアミノ酸を単独で又は一成分として用いることを特徴とする歯科用接着組成物を提供するものである。

で示されるN-メタクリロイル-DL-フェニルアラニン；B式



で示されるN-メタクリロイル-DL-3-アミノ-3-フェニルプロピオン酸である。

なお、本発明においてはA、Bの化合物の一方を単独で使つても、両者を併用するようにしてもよい。

本発明において、(II)式の化合物はそれ単独で又は他の重合性単量体と共に歯科用接着組成物中に含有され、その使用に際して重合、硬化される。

本発明の歯科用接着組成物のその他の成分としては、接着組成物の種類、使用目的などにより相違するが、その種類や目的等に応じて通常配合される公知の成分が使用し得る。

例えば、接着性充填剤として使用する場合には、

重合性 重合体として(II)式の化合物のみを用い、使用に当つて硬化剤の存在下に重合、硬化させることにより接着性充填剤としての用途に供することもできるが、通常は(II)式の化合物を他の重合性単量体と混合して用い、使用時に硬化剤の存在下で重合、硬化させる方法が採用され、この場合他の重合性単量体としてメチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、エチレンジグリコールジメタクリレート、ジ又はトリ又はテトラエチレンジグリコールジメタクリレート、グリソロールメタクリレート、2,2'-ビス(メタクリロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-(3-メタクリロキシ)-2-ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパン、ステレン、1,3-ブタジエンジメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、ビスオキシエチレン化ビスフェノールAジメタクリレート等が配合される。また必要に応じて粘度、硬化速度、重合収率等の調節のための(II)式の化合物を含む重合性単量体のポリマ

ーやオリゴマーが配合され、更にシリカ、ガラスビーズ、アルミナ、石英 等を無機質フィラー（好ましくは粒径100 μ m以下のもの）、或いは樹脂との融合を向上させるためこれらフィラーをアーマタリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤で処理したもの、それに硬化剤、重合阻止剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の所望の成分も使用され得る。

なお、硬化剤としてアミンと過酸化物、或いはポートルエンスルフィン酸と過酸化物等を混合して用いる場合には、重合性単量体として(II)式の化合物のみを使用するのであればこれをほぼ2等分し、その一方にアミンやポートルエンスルフィン酸等の一方の硬化剤、他方に過酸化物等の他方の硬化剤を加え、また他の重合性単量体に(II)式の化合物を混合することにより使用するのであれば、同様にこの他の重合性単量体をほぼ2等分し、その一方に前記一方の硬化剤、他方に前記他方の硬

化剤を加え、(II)式の化合物は2等分したいずれか一方もしくは双方に混合することにより製造することが好ましい（これらは使用時に混合して用いる）。この場合、他の成分もその一方もしくは双方に混合する。また、紫外線吸収剤を用い、紫外線により硬化させる場合には所用の全ての成分を混合することにより製造できる。

この場合、(II)式の化合物の配合量は、特に限定されないが、前記他の重合性単量体を用いる場合であればこの他の重合性単量体に対して1~30%（重量比、以下同じ）、特に2~15%とすることが好ましい。1%より少ないと接着効果が乏しく、また30%より多く添加すると硬化体の破れが激少することがある。なお、重合性単量体の配合量は組成物全体の10~45%、無機質フィラーの配合量は組成物全体の55~85%とすることが好ましい。

また、本発明の組成物を歯牙と従来のコンパジットレジン等の充填物などを接着させるための接着剤として用いる場合には、エタノール、エタ

ルエーテル、クロロホルム等の有機溶媒中に(II)式の化合物を全体の1~15%含有させることにより製造することができ、また前記他の重合性単量体中に(II)式の化合物を全体の1~15%含有させることにより製造するようにしてもよい。更に、前記充填剤と同様の処方に製造し、使用することもできる。なお、(II)式の化合物の含有量は少なすぎても多すぎても接着効果が得にくくなる。

本発明の歯科用接着組成物は、その構成、目的等に応じて硬化、使用するもので、例えば充填剤として使用する場合には充填すべき歯腔内に接着組成物（充填剤）を充填、硬化させ、また歯科用充填物と歯牙との間の接着に用いる場合は、例えば窩洞形成後、この接着組成物を窩洞に塗布し、或いて所定の充填物を充填、硬化する等の方法で使用する。

尚して、本発明に係る歯科用接着組成物は、前記(II)式の化合物の重合体の歯質に対する接着性が強く、水中或いは唾液中に於いても高い接着力を保持する。従つて、口腔内での耐久性が良好で、

例えば充填剤として用いられた場合、口腔内のように低湿、しかも温度変化の激しい環境下においても長期間に亘つて歯牙に強固に接着し、またコンポジット・レジンや歯列矯正用接着剤等の下塗り（塗布剤）として接着の目的で用いられる場合も歯牙に強固に接着すると共に、コンポジット・レジンや矯正用接着剤等とも強く接着し、従つて歯牙との間に隙間が生じることが確実に防止され、辺縁封鎖性が改良されて、二次虫歯の防止が達成される。

以下、実施例を示して本発明を具体的に説明する。なお、下記の例において部はいずれも重量部を示す。

〔実施例1〕

上述したA、Bの化合物を5g濃度でエタノールに溶解して歯科用接着組成物を調製した。

次に、ホルダーに石膏でうめこんだ牛歯表面及びアクリル板6mm×40mmを研摩機で一平方センチに仕上げた後、牛歯平滑面を3Mリン酸で30秒間処理し、30分水洗し、仕面空気で乾燥した。

次に、この乾燥表面に前記歯科用接着組成物を塗布し、乾燥した後、下記処方量の接着剤を用いて前記アクリル板を接着した。人工唾液中で37℃において14日間及び60日間保存したものにつき、ストログラフで接着強度を測定した（引張速度5mm/分）。結果を第1表に示す。

接着剤処方：

(a)	メタルメタクリレート	2 部
	ポリメタルメタクリレート	0.4 部
	N,N-ジメチル-γ-ブチルイソ	0.04 部
(b)	メタルメタクリレート	2 部
	ポリメタルメタクリレート	0.4 部
	ベンゾイルパーオキサイド	0.04 部

使用時に(a)と(b)とを重量比1:1の割合で混合する。

第 1 表

	接着強度 (kg/cm ²)	
	人工唾液14日後	人工唾液60日後
化合物 A	119	120
B	102	137

第1表の結果より、化合物A、Bは優れた接着強度を与えるものであることが知見された。

〔実施例2〕

メタルメタクリレート：0部、トリエタレンジリコールジメタクリレート20部、ビスフェノール-A-ジグリシジルメタクリレート50部、シランカップリング処理した粒径50μ以下の石英粉末350部をよく混合し、2等分した。一方にN-メタクリロイル-DL-フェニルアラニン（前記化合物B）6部及びN,N-ジメチル-γ-ブチルイソ2部を加え、他方にベンゾイルパーオキサイド2部を加えた後、両者を混合した。これを用いて実施例1と同様にそれぞれ平滑面に仕上げた牛歯表面とアクリル板とを接着し、ストログラフでその接着力を測定したところ、水中1週間の保存で平均62kg/cm²の接着強度を示した。

また、化合物Bを用いた場合は60kg/cm²の接着強度を示した。

〔実施例3〕

ヒト抜歯歯の表面に直径4mm、深さ2~2.5mm

の窩洞を形成し、その窩洞を3Mリン酸で30秒間エッチングした。次に、N-メタクリロイル-DL-フェニルアラニン（前記化合物B）10部、メタルメタクリレート60部、テトラエタレンジリコールジメタクリレート30部よりなる液を前記窩洞にうすく塗布した後、アデプタイタ（ジョンソン&ジョンソン社製商品名）を充填した。充填30分後に37℃の水中に保存し、1日後に4℃と60℃のフクシン水溶液中に1分交互に60回づつ浸すふりコーレーションテストを行ない、辺縁封鎖性を試験した。除去歯を中央で切開し、窩洞と充填物の間に色染（フクシン）の侵入があるかどうかを調べたが、色染の侵入は認められず、良好な結果を得た。

また、化合物Bについても同様の結果を示した。これに対し、化合物A、Bを含む組成で処理することなく直接アデプタイタを充填した例では、色染（フクシン）が窩洞象牙質または窩洞まで侵入しており、従つて本発明組成物は歯牙と充填剤の両者の界面にも有効であることが判明した。